

# ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES  
ADMINISTRATION DE LA POLITIQUE COMMERCIALE



REC'D 24 JUL 2003

WIPO PCT

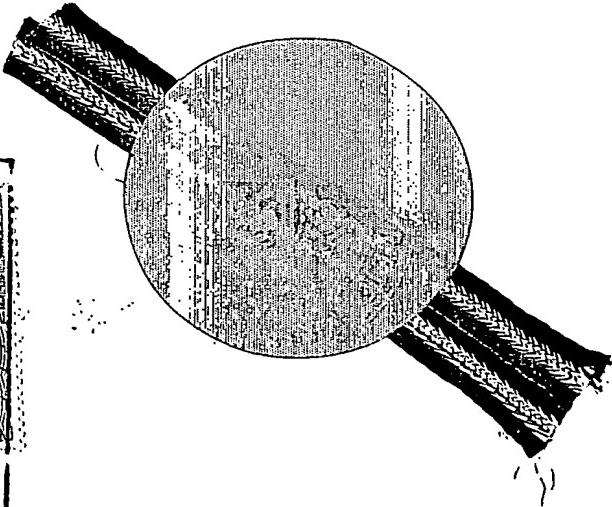
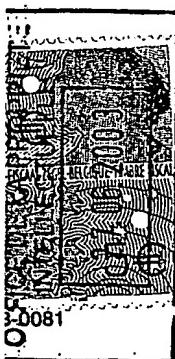
Il est certifié que les annexes à la présente sont la copie fidèle de documents accompagnant une demande de brevet d'invention tels que déposée en Belgique suivant les mentions figurant au procès-verbal de dépôt ci-joint.

Bruxelles, le 27.-6-2003

Pour le Conseiller de l'Office  
de la Propriété industrielle

Le fonctionnaire délégué,

BAILLEUX G.  
Conseiller adjoint



**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**BEST AVAILABLE COPY**

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES



PROCES-VERBAL DE DEPOT D'UNE  
DEMANDE BREVET D'INVENTION

ADMINISTRATION DE LA POLITIQUE COMMERCIALE  
Office de la Propriété Industrielle

N° 2002/0416

Aujourd'hui, le 28/6/2002 à Bruxelles, 14 heures 30 minutes

en dehors des heures d'ouverture de bureau de dépôt, l'OFFICE DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE a reçu un envoi postal contenant une demande en vue d'obtenir un brevet d'invention relatif à PROCEDE DE PRODUCTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE ET/OU D'UN SEL DE CELUI-CI ET PRODUITS AINSI OBTENUS.

introduite par CLAEYS Pierre

agissant pour : ECOPHOS  
Lei 19, bus 10, B-3000 LOUVAIN, ayant son siège d'exploitation :  
Parc Scientifique-Fleming, rue Laid Burniat, 3  
B-1348 LOUVAIN-LA-NEUVE

En tant que  mandataire agréé  
 avocat  
 établissement effectif du demandeur  
 le demandeur

La demande, telle que déposée, contient les documents nécessaires pour obtenir une date de dépôt conformément à l'article 16, § 1er de la loi du 28 mars 1984.

Le fonctionnaire délégué,



S. DRISQUE

Bruxelles, le 28/6/2002

**PROCEDE DE PRODUCTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE  
ET/OU D'UN SEL DE CELUI-CI ET PRODUITS AINSI OBTENUS**

5

La présente invention est relative à un procédé de production d'acide phosphorique, en particulier d'acide phosphorique pur, comprenant

- 10 - au moins une attaque de minerai de phosphate par une première solution aqueuse d'acide chlorhydrique, avec formation d'une liqueur d'attaque,
- une séparation, dans la liqueur d'attaque, entre une phase solide insoluble contenant des impuretés et une phase aqueuse séparée
- 15 comportant en solution des ions phosphate, des ions chlorure et des ions calcium,
- une extraction d'une solution aqueuse contenant des ions phosphate, des ions chlorure et des ions calcium par un agent d'extraction organique, pour former une phase aqueuse d'extraction comportant des ions chlore et des ions calcium et une phase organique d'extraction contenant de l'acide phosphorique, et
- 20 - une réextraction de la phase organique d'extraction par un agent de réextraction aqueux, pour isoler une phase aqueuse de réextraction contenant des ions phosphate, ainsi que, éventuellement,
- 25 - une concentration de la phase aqueuse de réextraction pour former une solution aqueuse d'acide phosphorique pur.

On connaît depuis longtemps des procédés de ce genre faisant intervenir une attaque chlorhydrique du minerai et une extraction liquide-liquide de la phase liquide résultant d'une séparation, à partir de la liqueur d'attaque, des matières insolubles (voir par exemple les brevets

2002/0416

US-3304157, GB-1051521 et ES-2013211, ainsi que l'article I.M.I. Staff Report, Development and implementation of solvent extraction processes in the chemical process industries, in Proc. Int. Solv. Extr. Conference, ISEC'71, The Haghe, Avril 19-23, 1971, Paper n° 94.

5 Ces procédés présentent l'inconvénient de faire généralement usage, pour l'attaque, d'une solution concentrée d'HCl, pouvant atteindre 20 % et même 30 % en poids. Le minerai à utiliser doit être de bonne qualité, c'est-à-dire à teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> élevée, et un broyage fin du minerai est généralement requis, ce qui augmente les coûts. On obtient au cours  
10 de l'attaque un choc thermique, dû non seulement à l'exothermie de la réaction, mais aussi à l'énergie de dissolution dégagée, et les matières insolubles sont donc difficiles à séparer, car la liqueur obtenue est visqueuse et chargée de matières organiques originaire du minerai. Etant donné la haute température et la concentration de la solution  
15 d'HCl, des problèmes de corrosion importants surgissent.

Un autre inconvénient majeur de ces procédés se situe dans l'extraction par un solvant organique d'une phase aqueuse qui est relativement pauvre en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Elle en contient au maximum 5 à 6 % en poids. L'extraction est donc difficile et d'un rendement peu avantageux,  
20 et l'étape de concentration de la solution aqueuse d'acide phosphorique obtenue après réextraction consomme beaucoup d'énergie.

Enfin, dans la phase aqueuse issue de l'extraction et contenant en solution du CaCl<sub>2</sub> et de l'acide chlorhydrique, il faut récupérer les traces de solvant organique entraîné. Or, cette phase aqueuse est très  
25 volumineuse et cette étape consomme elle aussi beaucoup d'énergie, en particulier si l'on applique pour ce faire un entraînement à la vapeur.

On connaît bien sûr d'autres procédés de production d'acide phosphorique, par exemple le procédé par voie thermique basé sur la combustion du phosphore, ou des procédés par voie humide basé eux  
30 aussi sur une attaque des minerais de phosphate par un acide,

généralement par de l'acide sulfurique, ce dernier procédé donnant lieu à une production importante de gypse, comme sous-produit.

La présente invention a pour but de mettre au point un procédé perfectionné de production d'acide phosphorique et/ou d'un sel de celui-ci, par voie humide, par attaque à l'aide d'acide chlorhydrique. Ce procédé doit permettre d'éviter les inconvénients précités, et notamment un broyage fin ou une calcination du minerai extrait, sans avoir d'exigence particulière sur la qualité du minerai, et il doit proposer une extraction liquide-liquide performante donnant lieu à une solution d'acide phosphorique pur concentrée, sans nuire à l'environnement, et en particulier sans production de gypse.

On résout ces problèmes suivant l'invention par un procédé tel que décrit au début, qui comprend en outre

- une neutralisation de ladite phase aqueuse séparée de la liqueur d'attaque par addition d'un composé de calcium pour former avec lesdits ions phosphate un phosphate de calcium insoluble dans l'eau, qui précipite,
- une séparation, dans ladite phase aqueuse neutralisée, entre une phase aqueuse comportant en solution des ions calcium et des ions chlorure et une phase solide précipitée à base dudit phosphate de calcium insoluble dans l'eau, et
- une solubilisation d'au moins une partie de ladite phase solide précipitée, séparée, dans une deuxième solution aqueuse d'acide chlorhydrique, avec formation de ladite solution aqueuse contenant des ions phosphate, des ions chlorure et des ions calcium à extraire par un agent d'extraction organique.

Ce procédé présente l'avantage de prévoir une attaque d'un minerai qui peut être modérément concentré en  $P_2O_5$  par une première fraction d'acide chlorhydrique qui peut être diluée, une séparation d'une phase solide enrichie en  $P_2O_5$  et débarrassée des matières inattaquées

et insolubles dans l'eau et une solubilisation de cette phase solide enrichie en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par une deuxième fraction d'acide chlorhydrique plus concentrée. Comme l'attaque chlorhydrique se passe dans un milieu dilué, et donc non visqueux, la séparation des matières insolubles est

5 simple et rapide, il n'y a pas de dégagement de chaleur pendant l'attaque qui se passe avantageusement à la température ambiante, et les problèmes de corrosion par l'acide chlorhydrique sont largement évités.

Par ailleurs, l'extraction liquide-liquide est effectuée dans une phase liquide solubilisée riche en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et son rendement peut donc en 10 être fortement augmenté. Le nombre d'étages d'extraction par exemple peut être notablement réduit et la concentration finale éventuelle demande une moindre consommation d'énergie, par rapport à l'état antérieur de la technique cité.

Dans le procédé suivant l'invention, la qualité du mineraï a peu 15 d'importance. Sa teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> peut être par exemple de 15 à 38 % en poids, sans problème, et des minerais d'un coût favorable peuvent donc être mis en oeuvre. On peut par exemple envisager un mineraï présentant en % en poids 20-38 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 34-40 % de Ca et 5 à 10 % d'impuretés, avec un rapport Ca/P de 1,5 à 2,4.

20 Par la neutralisation ultérieure, on produit un précipité que l'on peut appeler "enrichi" en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et épuré par rapport au mineraï, puisque sa teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> peut être de 40 à 50 % en poids.

Le mineraï ne doit pas être finement broyé et il peut présenter une taille de grains de l'ordre de 150-500 µm.

25 L'acide chlorhydrique utilisé dans l'attaque est de préférence à l'état dilué. Il présente avantageusement une concentration maximale dans l'eau égale à 10 % en poids, avantageusement de 3 à 6 %, de préférence inférieure ou égale à 5 %. Cette attaque, peu agressive, en milieu non visqueux, est de ce fait très sélective, c'est-à-dire qu'elle 30 solubilise préférentiellement le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et peu d'impuretés. La séparation

des insolubles et des inattaqués s'effectue de manière simple et complète ce qui permet donc d'obtenir ensuite un sel de phosphate insoluble "enrichi en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>" et profondément dépourvu d'impuretés.

- Le procédé suivant l'invention permet donc l'utilisation de minerai pauvre en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, par exemple chargé en Fe et Mg, et il procure à l'exploitant une grande flexibilité de choix du minerai sur le marché. Il lui permet l'usage d'acide chlorhydrique dilué, qui lui aussi est d'un coût favorable et permet d'éviter les problèmes de choc thermique et de viscosité au moment de l'attaque.
- La séparation de la liqueur d'attaque peut s'effectuer par tout moyen approprié, par exemple par filtration, décantation ou processus analogue.

- La solution aqueuse ainsi obtenue contient en solution du chlorure de calcium CaCl<sub>2</sub>, de l'acide phosphorique et du dihydrogénophosphate de calcium soluble dans l'eau (MCP), et elle est amenée à la neutralisation.

- Dans l'étape de neutralisation, on introduit dans cette solution aqueuse un composé de calcium, par exemple de l'hydroxyde de calcium, de l'oxyde de calcium, ou un sel de calcium soluble dans l'eau, comme du carbonate de calcium.

Par la montée du pH, il se forme du monohydrogénophosphate de calcium (DCP) insoluble dans l'eau, qui précipite.

- On peut séparer ce précipité par exemple par filtration. Le gâteau de filtration peut par exemple contenir 40 à 50 % en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 25 à 28 % de Ca et éventuellement de faibles traces d'impuretés.

- Pour la solubilisation du DCP, on utilise à nouveau de l'acide chlorhydrique, mais en concentration plus élevée, par exemple de 15 à 20 % en poids. On obtient alors une solution claire, puisque les matières insolubles ont déjà été éliminées et le coefficient d'extraction va pouvoir être favorable puisque la concentration en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est déjà relativement

élevée, de l'ordre de 8 à 15 % en poids en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de préférence de 10 à 13 %, dans la solution solubilisée.

Au cours de l'étape d'extraction on peut utiliser un agent d'extraction organique approprié quelconque, par exemple ceux recommandés dans les brevets US-A-3304157, GB-1051521, GB-1142719, FR-1427531 et FR-1396077, en particulier du n-butanol.

Suivant une forme de réalisation avantageuse de l'invention, le procédé comprend en outre, après ladite extraction, un lavage de la phase organique extraite par une fraction de la phase aqueuse de réextraction, pour éliminer de la phase organique extraite une charge d'acide chlorhydrique et de chlorure de calcium entraînée par elle et d'éventuelles impuretés encore présentes. On obtient ainsi, après réextraction, une solution aqueuse présentant une concentration en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 15 à 25 % en poids, ce qui est un excellent rendement. Par ailleurs, la teneur en HCl résiduelle peut éventuellement être de 1 à 5 % en poids, ce qui permet de réduire les recyclages de HCl et les problèmes de corrosion qui en sont la conséquence.

Suivant une forme perfectionnée de réalisation de l'invention, le procédé comprend en outre un entraînement à la vapeur de traces d'agent d'extraction organique à partir de la phase aqueuse d'extraction contenant des ions chlorure et des ions calcium. Il est connu de récupérer les traces d'agent d'extraction organique dans la phase aqueuse issue d'une extraction liquide-liquide. Toutefois, dans le procédé suivant l'invention, une partie du CaCl<sub>2</sub> à évacuer comme sous-produit a déjà été isolée au cours de la séparation qui a lieu après précipitation du DCP. Là elle a pu être éliminée, telle quelle, sans étape particulière d'épuration. La solution aqueuse de CaCl<sub>2</sub> provenant de l'extraction de la phase liquide enrichie en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suivant l'invention est donc d'un volume nettement réduit par rapport à la technique antérieure

et les quantités de vapeur nécessaires pour entraîner l'agent d'extraction organique sont nettement plus faibles.

Ainsi qu'on peut le constater, le procédé suivant l'invention peut être mis en oeuvre dans deux modules successifs, un premier destiné à 5 la préparation d'une phase solide à base de DCP et un deuxième destiné à la production d'acide phosphorique au départ de cette phase solide à base de DCP. Puisqu'il n'y a pas de flux de matière reliant les deux modules, il n'est pas absolument nécessaire que les étapes effectuées dans le deuxième module suivent immédiatement celles réalisées dans 10 le premier module. On peut donc concevoir par exemple un séchage de la phase solide à base de DCP obtenue après la précipitation et la séparation du DCP, un stockage de cette phase solide séchée et même un transport de celle-ci à un site différent de celui où sont effectuées les étapes du premier module.

15 La présente invention peut donc couvrir un procédé dans lequel au moins une partie du DCP obtenu par précipitation est utilisée à d'autres fins que celle de servir de matière de base dans le deuxième module. On peut par exemple envisager la mise en oeuvre de ce sel d'acide phosphorique dans le domaine des engrains ou de l'alimentation 20 du bétail.

La présente invention couvre les étapes prévues dans chacun des modules séparément.

Par conséquent, la présente invention concerne également un procédé de préparation de sel d'acide phosphorique, comprenant 25 - au moins une attaque de minerai de phosphate par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, avec formation d'une liqueur d'attaque, - une séparation, dans la liqueur d'attaque, entre une phase solide insoluble contenant des impuretés et une phase aqueuse séparée comportant en solution des ions phosphate, des ions chlorure et des ions 30 calcium,

- une neutralisation de ladite phase aqueuse séparée par addition d'un composé de calcium pour former avec lesdits ions phosphate un phosphate de calcium insoluble dans l'eau, qui précipite, et

- 5 - une séparation, dans ladite phase aqueuse neutralisée, entre une phase aqueuse comportant en solution des ions calcium et des ions chlorure et une phase solide précipitée à base dudit phosphate de calcium insoluble dans l'eau.

L'invention est également relative à un procédé de production d'acide phosphorique, comprenant

- 10 - une solubilisation d'une phase solide à base d'un phosphate de calcium insoluble dans l'eau dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, avec formation d'une solution aqueuse solubilisée contenant des ions phosphate, des ions chlorure et des ions calcium,
- 15 - une extraction de la solution aqueuse solubilisée par un agent d'extraction organique, pour former une phase aqueuse d'extraction comportant des ions chlorure et des ions calcium et une phase organique d'extraction contenant de l'acide phosphorique, et
- 20 - une réextraction de la phase organique d'extraction par un agent de réextraction aqueux, pour isoler une phase aqueuse de réextraction contenant des ions phosphate, ainsi que, éventuellement,
- 25 - une concentration de la phase aqueuse de réextraction pour former une solution aqueuse d'acide phosphorique pur.

L'invention couvre donc également une production d'acide phosphorique à partir de DCP solide mis sur le marché, et éventuellement fabriqué par n'importe quel procédé.

D'autres modes de réalisation des procédés suivant l'invention sont indiqués dans les revendications données ci-après.

- 30 D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après à titre non limitatif de modes de réalisation du procédé suivant l'invention, avec référence aux dessins annexés.

La figure 1 représente, sous la forme d'un schéma d'écoulement, un module d'épuration et d'enrichissement du minerai utilisable dans un mode de réalisation du procédé suivant l'invention.

La figure 2 représente, sous la forme d'un schéma d'écoulement, 5 un module de production d'acide phosphorique utilisable dans un mode de réalisation du procédé suivant l'invention.

Ainsi qu'il est illustré sur la figure 1, le minerai de phosphate extrait est alimenté en 1 dans une cuve de digestion 2 où il est soumis à l'attaque d'une solution d'acide chlorhydrique de l'ordre de 5 % en poids, 10 amenée dans cette cuve par un conduit 3. Par minerai de phosphate tel qu'extrait, on entend qu'il n'est soumis ni à une calcination, ni à un broyage fin, en particulier dans les mines où le minerai extrait se présente sous forme poudreuse. S'il s'agit de minerai d'origine volcanique, un simple concassage peut être prévu à une taille de grains 15 de l'ordre de 150 à 500 µm.

Dans la cuve de digestion 2, la dissolution de phosphate de calcium est rapide et complète, sous la forme de  $H_3PO_4$  et de MCP soluble. Le liquide trouble obtenu est envoyé par le conduit 4 à un dispositif de séparation 5, par exemple un filtre-presse où les solides non 20 dissous sont séparés en 6, après addition avantageuse d'un adjuvant de filtration approprié, connu en soi.

La liqueur d'attaque issue de la séparation contient sous forme dissoute de l'acide phosphorique, du phosphate monocalcique MCP, du chlorure de calcium et quelques impuretés résiduelles. Le rendement de 25 l'attaque est supérieur à 96 % en poids, exprimé en  $P_2O_5$ , et la température est la température ambiante.

La phase liquide séparée à partir de liqueur d'attaque est alors transférée par le conduit 7 dans une cuve de neutralisation 8, où l'on précipite le phosphate dicalcique DCP par introduction dans la phase

liquide, en 9, de dérivés de calcium qui augmentent le pH, comme du carbonate de calcium ou du lait de chaux.

Pour séparer le précipité, on peut par exemple évacuer en 10 la phase liquide neutralisée et la faire passer sur un filtre à bande 11 où l'on 5 sépare la matière solide, c'est-à-dire un gâteau humide de DCP 12, contenant approximativement 40-50 % en poids de  $P_2O_5$ , analysé sur produit sec, 25-28 % de Ca et d'éventuelles traces d'impuretés. Le filtrat est évacué en 13. Il consiste en une solution aqueuse de  $CaCl_2$ , aisément éliminable, car peu polluante, et même facilement 10 valorisable. Le chlorure de calcium peut être utilisé par exemple comme produit antigel sur les chaussées.

Dans le module illustré sur la figure 2, on va alors pouvoir produire de l'acide phosphorique pur par une extraction liquide-liquide. Dans ce but, le sel de DCP, par exemple obtenu sous la forme du gâteau de 15 filtration en 12 au niveau du filtre à bande 11, est amené en 14 dans une cuve de solubilisation 15 où il est solubilisé par une nouvelle attaque à l'acide chlorhydrique introduit en 16. Cependant, cette étape est effectuée cette fois avec une solution plus concentrée d'HCl, par exemple de 15 à 20 % en poids. Cette solubilisation permet l'obtention 20 d'une solution aqueuse contenant de l'acide phosphorique mélangé à  $CaCl_2$ , un sel soluble de chlorure de calcium. Cette solution est concentrée en  $P_2O_5$ , de l'ordre de 10 à 12 % en poids, ce qui va permettre d'améliorer positivement les transferts au niveau des opérations d'extraction liquide-liquide ultérieures et va donner lieu à des 25 solutions concentrées en acide phosphorique lors de la réextraction.

L'élimination des matières insolubles a eu lieu lors de l'attaque dans la cuve 2, ce qui permet d'éviter dans l'extraction liquide-liquide les problèmes de formation d'émulsions lors des traitements de la phase aqueuse par un solvant organique. L'utilisation de DCP épuré et enrichi 30 en  $P_2O_5$  pour la préparation de la phase aqueuse de départ de

l'extraction permet ainsi plus de flexibilité dans le choix du mineraï et diminue le nombre d'étages d'extraction à prévoir.

La phase aqueuse solubilisée est alors envoyée par le conduit 38 dans une colonne d'extraction 17, dans laquelle est alimenté en contre-courant, par le conduit 18, un solvant organique, par exemple du n-butanol, à titre d'agent d'extraction. Le solvant organique extrait sélectivement le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de la phase aqueuse et l'entraîne par le conduit 39 vers une colonne de lavage 19, puis par le conduit 20, dans une colonne de réextraction 21.

Dans la colonne de réextraction 21, la phase organique est mise en contact avec de l'eau alimentée en contre-courant par l'intermédiaire du conduit 22. L'eau extrait le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de la phase organique. La phase aqueuse obtenue sort de la colonne 21 par le conduit 23 et est distribuée en partie vers un dispositif de concentration 24, par le conduit 25, et en partie vers la colonne de lavage 19, par le conduit 26. Là, la phase aqueuse contenant du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sert au lavage à contre-courant de la phase organique, pour l'élimination de la charge en chlorure et des dernières impuretés, non éliminées dans le module illustré sur la figure 1, puis elle est transférée à nouveau dans la cuve de solubilisation 15, par l'intermédiaire du conduit 27.

La phase organique provenant de la réextraction est recyclée par le conduit 28 vers la colonne d'extraction 17.

Le dispositif de concentration 24 peut être une installation courante d'évaporation à triple effet, qui vaporise successivement les traces de solvant, qui sont recyclées à la colonne d'extraction 17 par le conduit 29, le HCl encore contenu en solution, qui est recyclé au conduit d'amenée 16 de la solubilisation du DCP par le conduit 30, et une grande partie d'eau, en 31. De l'acide phosphorique 32 est récolté sous la forme d'une solution épurée, concentrée, par le conduit 33.

La phase aqueuse issue de la colonne d'extraction 17 est alors transférée par le conduit 34 vers une colonne d'entraînement à la vapeur 35. De la vapeur d'eau est introduite en 36 dans cette colonne et elle entraîne la charge de solvant organique présente dans la phase aqueuse. Le solvant organique entraîné à la vapeur est recyclé dans la colonne d'extraction 17 par le conduit 37. La solution aqueuse de  $\text{CaCl}_2$ , qui peut éventuellement encore être traitée pour en éliminer quelques impuretés en métaux lourds, peut à son tour être évacuée, en 40.

- Comme on peut le constater, seule une partie du  $\text{CaCl}_2$  issu de l'introduction de HCl dans le déroulement du procédé doit être traitée par un entraînement à la vapeur, ce qui réduit fort le coût en énergie, par rapport aux procédés qui réalisent une extraction liquide-liquide directement sur la phase liquide séparée de la liqueur issue de l'attaque chlorhydrique.
- L'invention va à présent être décrite de manière plus détaillée à l'aide d'exemples de réalisation, donnés à titre non limitatifs.

#### Exemple 1

Du mineraï de phosphate d'origine marocaine est alimenté à un débit de 15 kg/h dans un réacteur agité, pour être attaqué là par une solution d'acide chlorhydrique à 5 % en poids. Le débit d'alimentation de la solution de HCl est de 141 l/h, ce qui donne un rapport  $\text{HCl/Ca} = 0,7$ .

Le temps de séjour dans le réacteur d'attaque est de 30 minutes. La liqueur d'attaque non visqueuse est alors transférée dans un filtre-presse après passage intermédiaire par un bac tampon (temps de séjour dans celui-ci d'environ 1 h). La température reste ambiante. Les matières insolubles sont séparées dans le filtre-presse.

La solution sortant du filtre-presse est acheminée à un débit de 188 l/h vers deux réacteurs de neutralisation disposés en série. Du carbonate de calcium est alimenté là à un débit de 5,8 kg/h, ce qui donne

un rapport molaire de Ca/P=1. Le temps de séjour est 100 minutes sur l'ensemble des deux réacteurs.

Après réaction et formation de DCP, on ajoute à la pulpe au niveau du deuxième réacteur de neutralisation une petite quantité de lait de chaux pour épuiser la charge de phosphate. La concentration du lait de chaux est de 245 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{kg}$  et le débit d'alimentation dans le deuxième réacteur est de 3 l/h.

La pulpe neutralisée est alors dirigée vers un filtre à bande. Le gâteau obtenu est principalement constitué de DCP.

L'addition de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  est calculée pour obtenir dans la pulpe un rapport molaire Ca/P=0,2. Le pH dans les eaux mères filtrées se situe à environ 5 et la quantité de phosphate résiduelle y est inférieure à 1 g/kg.

### Exemple 2

On reprend les conditions de l'Exemple 1, mais dans les réacteurs de neutralisation, on ajoute uniquement du carbonate de calcium à un débit de 7,1 kg/h, ce qui donne un rapport molaire de Ca/P = 1,2

Le tableau ci-dessous illustre la composition des différents produits obtenus au cours d'un processus tel qu'appliqué dans l'exemple 1.

Tableau

	Humidité (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (% m/m)	Ca (mg/kg)	Cl (mg/kg)	Na (mg/kg)	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)	F (mg/kg)	SO <sub>4</sub> (mg/kg)	Si (mg/kg)	Fe (mg/kg)	As (mg/kg)
Filtrat MCP		2,76	28365	47735	124	-	50	50	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	0,68
Gâteau des insolubles	33,92										22,0	
total soluble		13,52	325430	16835	2896	585	545	207384	12236	9200	3700	12
Gâteau de DCP	sec	36,27	289008	8036			23,5				584	2,01

Tableau (suite)

	Humidité (%)	Al (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ti (mg/kg)	V (mg/kg)	U (mg/kg)
Filtrat MCP		4	1,8	0,42	0,31	9,5	3,9	6,2	33,0	3,1	
Gâteau de DCP	sec	139	0,65	1,3	3,7	36	3,5	73	7,6	56	

2002/0416

2002/0416

15

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

}

2002/0416

16

REVENDICATION

1. Procédé de production d'acide phosphorique comprenant
  - au moins une attaque de mineraï de phosphate par une première solution aqueuse d'acide chlorhydrique, avec formation d'une liqueur d'attaque,
  - une séparation, dans la liqueur d'attaque, entre une phase solide insoluble contenant des impuretés et une phase aqueuse séparée comportant en solution des ions phosphate, des ions chlorure et des ions calcium,
  - une extraction d'une solution aqueuse contenant des ions phosphate, des ions chlorure et des ions calcium par un agent d'extraction organique, pour former une phase aqueuse d'extraction comportant des ions chlorure et des ions calcium et une phase organique d'extraction contenant de l'acide phosphorique, et
  - une réextraction de la phase organique d'extraction par un agent de réextraction aqueux, pour isoler une phase aqueuse de réextraction contenant des ions phosphate, ainsi que, éventuellement,
  - une concentration de la phase aqueuse de réextraction pour former une solution aqueuse d'acide phosphorique pur, caractérisé en ce qu'il comprend en outre
  - une neutralisation de ladite phase aqueuse séparée de la liqueur d'attaque par addition d'un composé de calcium pour former avec lesdits ions phosphate un phosphate de calcium insoluble dans l'eau, qui précipite,
  - une séparation, dans ladite phase aqueuse neutralisée, entre une phase aqueuse comportant en solution des ions calcium et des ions chlorure et une phase solide précipitée à base dudit phosphate de calcium insoluble dans l'eau, et

- une solubilisation d'au moins une partie de ladite phase solide précipitée, séparée, dans une deuxième solution aqueuse d'acide chlorhydrique, avec formation de ladite solution aqueuse contenant des ions phosphate, des ions chlorure et des ions calcium à extraire par un agent d'extraction organique.
- 5           2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ladite première solution aqueuse d'acide chlorhydrique présente une concentration de HCl au maximum égale à 10 % en poids, avantageusement de 3 à 6 %, de préférence de 3 à 5 %.
- 10          3. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'étape d'attaque est effectuée à la température ambiante.
- 15          4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composé de calcium de l'étape de neutralisation est choisi parmi le groupe constitué de l'hydroxyde de calcium, de l'oxyde de calcium et des sels de calcium solubles dans l'eau, comme du carbonate de calcium, et en ce que le phosphate de calcium insoluble dans l'eau est du monohydrogénophosphate de calcium (DCP).
- 20          5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite phase solide précipitée, séparée, à base dudit phosphate de calcium insoluble, présente une concentration de 40 à 50 % en poids de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et de 25 à 28 % de Ca.
- 25          6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite deuxième solution aqueuse d'acide chlorhydrique présente une concentration en HCl supérieure à celle de ladite première solution aqueuse d'acide chlorhydrique, de préférence de 15 à au maximum 20 % en poids.
- 30          7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse solubilisée, à extraire,

présente une concentration en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 8 à 15 % en poids, de préférence de 10 à 13 %.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend en outre, après ladite extraction, un lavage de la phase organique extraite par une fraction de la phase aqueuse de réextraction, pour éliminer de la phase organique extraite une charge d'acide chlorhydrique et de chlorure de calcium entraînée par elle et d'éventuelles impuretés encore présentes.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un entraînement à la vapeur de traces d'agent d'extraction organique à partir de la phase aqueuse d'extraction contenant des ions chlore et des ions calcium.

10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que la phase aqueuse de réextraction contenant des ions phosphate présente une concentration en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 15 à 25 % en poids.

11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le mineraï de phosphate présente une taille de grains grossière, de préférence sensiblement comprise entre 150 et 20 500 µm, et une teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 15 % à 38 % en poids.

12. Procédé de préparation de sel d'acide phosphorique, comprenant

- au moins une attaque de mineraï de phosphate par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, avec formation d'une liqueur d'attaque,
- 25 - une séparation, dans la liqueur d'attaque, entre une phase solide insoluble contenant des impuretés et une phase aqueuse séparée comportant en solution des ions phosphate, des ions chlorure et des ions calcium,

- une neutralisation de ladite phase aqueuse séparée par addition d'un composé de calcium pour former avec lesdits ions phosphate un phosphate de calcium insoluble dans l'eau, qui précipite, et
- une séparation, dans ladite phase aqueuse neutralisée, entre une 5 phase aqueuse comportant en solution des ions calcium et des ions chlorure et une phase solide précipitée à base dudit phosphate de calcium insoluble dans l'eau.

10 13. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse d'acide chlorhydrique présente une concentration en HCl au maximum égale à 10 % en poids, avantageusement de 3 à 6 %, de préférence de 3 à 5 %.

14. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 12 et 13, caractérisé en ce que l'étape d'attaque est effectuée à la température ambiante.

15 15. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que le composé de calcium de l'étape de neutralisation est choisi parmi le groupe constitué de l'hydroxyde de calcium, de l'oxyde de calcium et des sels de calcium solubles dans l'eau, comme du carbonate de calcium, et en ce que le phosphate de 20 calcium insoluble dans l'eau est du monohydrogénophosphate de calcium (DCP).

16. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que ladite phase solide précipitée, séparée, à base dudit phosphate de calcium insoluble dans l'eau présente une concentration de 40 à 50 % en poids de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de 25 à 28 % de Ca.

17. Procédé de production d'acide phosphorique, comprenant

- une solubilisation d'une phase solide à base d'un phosphate de calcium insoluble dans l'eau dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique,

avec formation d'une solution aqueuse solubilisée contenant des ions phosphate, des ions chlorure et des ions calcium,

- une extraction de la solution aqueuse solubilisée par un agent d'extraction organique, pour former une phase aqueuse d'extraction
- 5 comportant des ions chlorure et des ions calcium et une phase organique d'extraction contenant de l'acide phosphorique, et
- une réextraction de la phase organique d'extraction par un agent de réextraction aqueux, pour isoler une phase aqueuse de réextraction contenant des ions phosphate, ainsi que, éventuellement,
- 10 - une concentration de la phase aqueuse de réextraction pour former une solution aqueuse d'acide phosphorique pur.

18. Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce que la solution aqueuse d'acide chlorhydrique présente une concentration en HCl de 15 à au maximum 20 % en poids.

15 19. Procédé suivant l'une des revendications 17 et 18, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse solubilisée, à extraire, présente une concentration en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 8 à 15 % en poids, de préférence de 10 à 13 %.

20 20. Procédé suivant l'une des revendications 17 à 19, caractérisé en ce qu'il comprend en outre, après ladite extraction, un lavage de la phase organique d'extraction par une fraction de la phase aqueuse de réextraction, pour éliminer de la phase organique d'extraction une charge d'acide chlorhydrique et de chlorure de calcium entraînée par elle et d'éventuelles impuretés encore présentes.

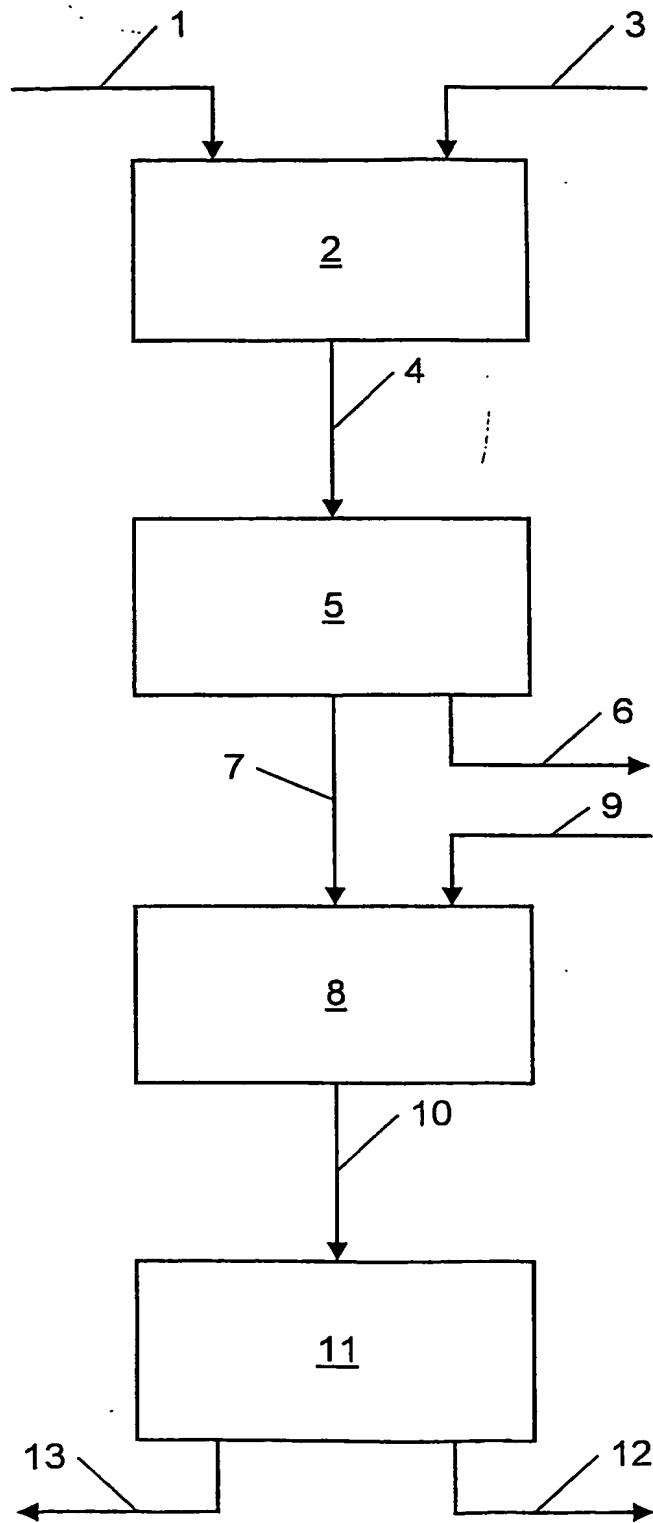
25 21. Procédé suivant la revendication 20, caractérisé en ce que la phase aqueuse de réextraction présente une concentration en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 15 à 25 % en poids.

22. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 17 à 21, caractérisé en ce que la phase solide à base de phosphate de

2002/0416

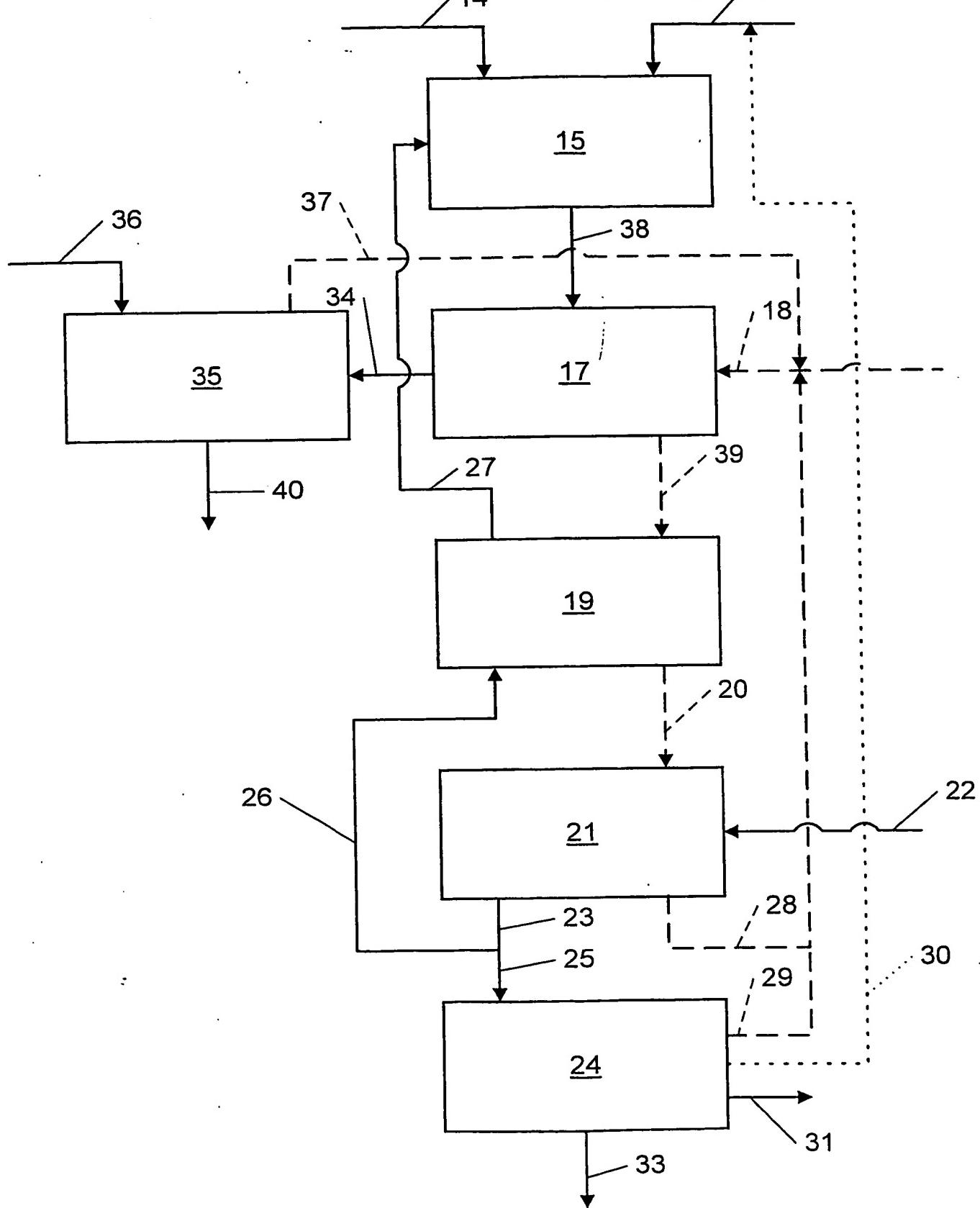
21

calcium insoluble dans l'eau est obtenue par un procédé suivant l'une quelconque des revendications 12 à 16.



*Fig. 1*

2002/04 16



*Fig. 2*

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**